

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Rh(III) В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

А.В. Беляев, *М.А. Федотов, *С.Н. Шагабутдинова, **Е.И. Павлова*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН****ОАО «Красцветмет»*

Методом ЯМР ^{103}Rh и ^{17}O изучено комплексообразование в системе $\text{Rh(III)} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при $T_{\text{комн}}$ в разбавленной серной кислоте. В растворе доминирующими формами являются $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ и $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SO}_4)(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, а твердые образцы являются фазами переменного состава.

Комплексы большинства металлов с сульфат-ионом характеризуются ионной связью, лабильны и имеют небольшие константы образования в водных растворах. В случае платиновых металлов все исследователи, начиная с Берцелиуса [1-3], при попытках синтеза индивидуальных соединений сталкивались с рядом сложных проблем: прежде всего это проблема удаления избытка нелетучей серной кислоты из системы с высокой растворимостью целевого продукта, затем проблема интерпретации результатов элементного анализа, точность которого ограничена и прямое определение кислорода и водорода, как правило, невозможно. Кроме того, подавляющее большинство выделяемых фаз рентгеноаморфно.

Сульфатные комплексы представляют собой не только академический интерес: в сернокислых средах идет процесс получения концентратов платиновых металлов в медно-никелевом цикле, сульфат-ион также довольно часто встречается в аффинажных процессах.

Первые систематические исследования сульфатных комплексов платиновых металлов были выполнены С.И. Гинзбург с сотрудниками [4-6]. Ими была высказана гипотеза о полиядерности образующихся аквагидросульфатных комплексов, однако при отсутствии разработанной методологии и высокоинформативных методов исследования получить представления о стехиометрии и строении соединений не удалось.

Мы сосредоточили свое внимание на комплексах родия, потому что они

являются хорошими моделями для решения общих вопросов и позволяют использовать максимально возможное число современных высокоинформативных методов исследования, таких, например, как ЯМР на различных ядрах.

Для приготовления сернокислых растворов родия использовали два способа. По первому способу спек губки металлического родия с пероксидом бария растворяли в разбавленной серной кислоте; по второму – свежесажженный гидрооксид родия(III) растворяли в серной кислоте. Профильтрованные растворы анализировали на содержание родия и сульфат-иона: в первом $C_{\text{Rh}} = 0.233 \text{ M}$, $C_{\text{SO}_4} = 0.638 \text{ M}$, во втором $C_{\text{Rh}} = 0.375 \text{ M}$ и $C_{\text{SO}_4} = 0.581 \text{ M}$.

Была предпринята попытка выделения твердых фаз из полученных растворов, для чего точные объемы растворов концентрировали над серной кислотой плотности 1.94 г/мл. При этом проба первого раствора превратилась в гигроскопичную кристаллическую фазу, а второго – в смолообразную жидкость красно-коричневого цвета. Для исследования методом ЯМР оба объекта растворяли в точном количестве дистиллированной воды. Спектры ЯМР сняты при натуральном содержании изотопов.

В спектрах ЯМР ^{103}Rh число линий и их положение совпадают для пар образцов I и II, IA и IIА (индекс А относится к полученным из твердых фаз образцам), различаются только относительные доли форм. Аналогичная ситуация наблюдается в спектрах ЯМР ^{17}O .

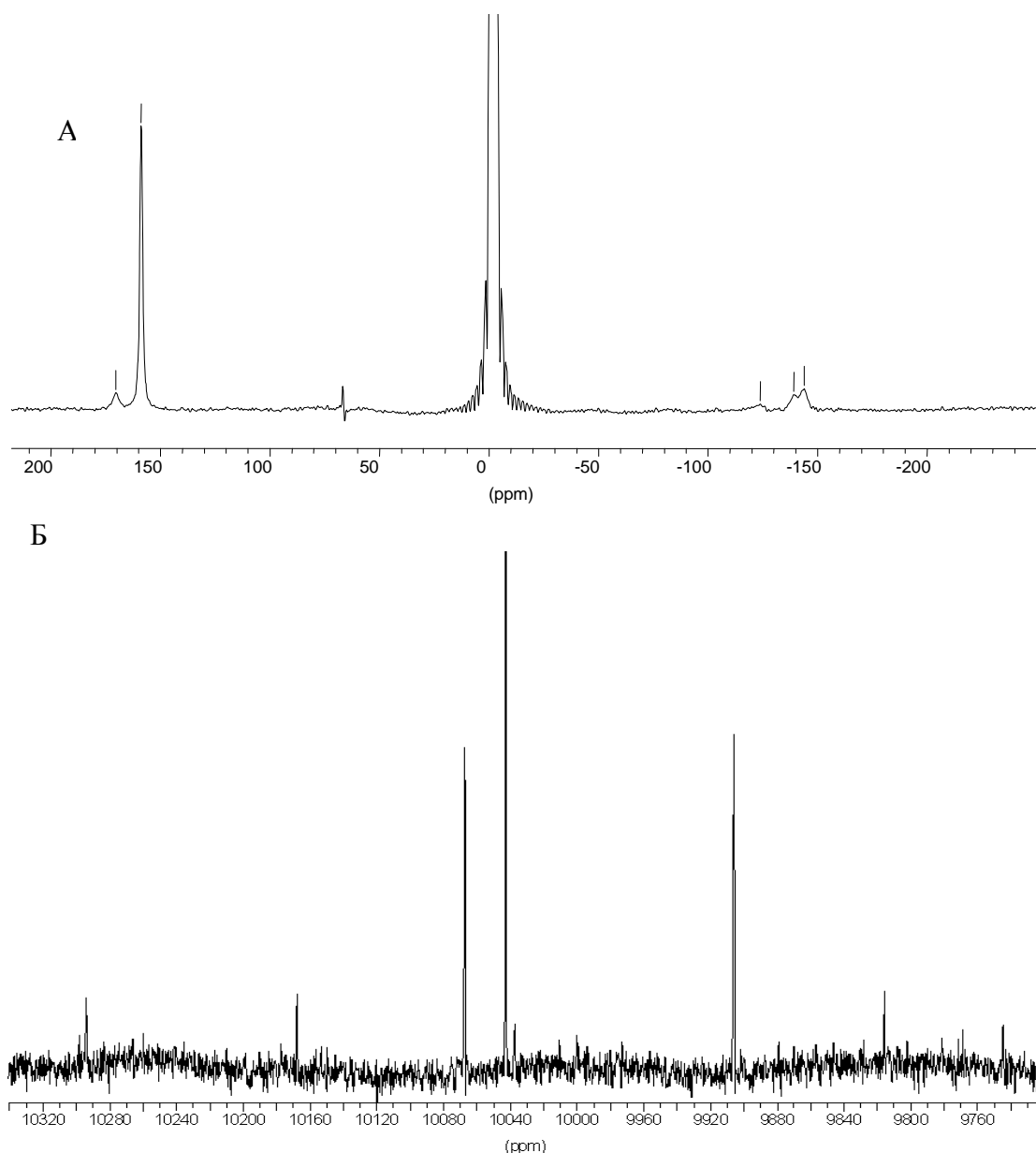


Рис. 1. А. Спектр ЯМР ^{17}O образца I, $C_{\text{SO}_4} = 0.638 \text{ M}$, $T = 323 \text{ K}$. Б. Спектр ЯМР ^{103}Rh образца I, $C_{\text{Rh}} = 0.233 \text{ M}$, $C_{\text{SO}_4} = 0.638 \text{ M}$, $T = 302 \text{ K}$.

В спектре ЯМР ^{17}O раствора I (рис. 1 А) линия атомов кислорода воды как растворителя имеет максимальную интенсивность, и ее положение зависит от кислотности раствора. Регистрируются также линии атомов кислорода сульфат-иона с ХС 170 м.д. (с шириной линии $W = 170 \text{ Гц}$) и 159 м.д. ($W = 80 \text{ Гц}$). Первая линия принадлежит недонорным атомам кислорода координированного сульфат-иона, поскольку она сдвинута в слабое поле относительно линии некоординированного сульфат-иона (163.2 м.д., $W = 60 \text{ Гц}$) и сильно уширена, вторая линия по своим параметрам совпадает с линией иона HSO_4^- , для которого $\delta = 158.5 \text{ м.д.}$ и

$W = 100 \text{ Гц}$. Линия донорных атомов кислорода сульфат-иона по положению близка к линии иона HSO_4^- и, по-видимому, маскируется ею.

В области ХС от -120 до -150 м.д. во всех растворах регистрируются линии молекул воды, координированных к родию. Сложная форма линий указывает на то, что они находятся на координатах $\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-\text{X}$ с различными по природе *транс*-партнерами.

Используя интенсивности линий ЯМР ^{17}O сульфат-иона в качестве внутреннего эталона и приняв, что координированный сульфат бидентатен, мы рассчитали средние координационные числа родия по

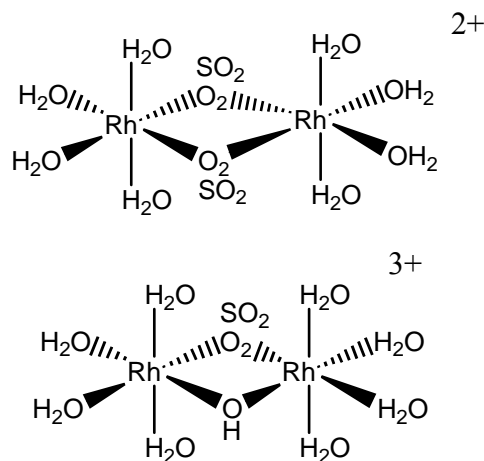
воде и сульфат-иону. В растворах **I**, **IA** и **IIA** $\bar{n}_{\text{SO}_4} = 0.5$, $\bar{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 4.0$, 3.5 и 2.0, в **II** – 0.3 и 1.4, соответственно. Во всех растворах сумма $\bar{n}_{\text{SO}_4} + \bar{n}_{\text{H}_2\text{O}} < 6$. Это значит, что часть координационных мест центрального атома занята гидроксил-ионом, который не наблюдается методом ЯМР ^{17}O , по-видимому, из-за большого уширения линий при координации.

В спектре ЯМР ^{103}Rh образца **I** (рис. 1Б) наблюдаются 8 линий. Все они относятся к различным комплексным формам – мономерам или симметричным олигомерам. Приняв сумму интенсивностей всех линий за 100%, мы рассчитали распределение металла по химическим формам. ХС доминирующих форм находятся вблизи линии акваиона родия (ХС 9915 м.д. [7, 8]), однако сама эта форма в измеримых концентрациях не обнаруживается.

В растворах **I** и **II** в этой области регистрируются интенсивные линии с ХС 9905 м.д. Учитывая высокие заряды Rh^{3+} и SO_4^{2-} , логично допустить, что эта линия принадлежит лабильной ионной паре $\{\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}\text{SO}_4^{2-}\}^+$. Линии малой интенсивности в сильном поле с $\delta = 9815$ и 9744 м.д., по нашему мнению, следует отнести к мооядерным формам $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]^+$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]^-$ с бидентатно координированным сульфат-

ионом.

Доминирующие линии в слабом поле относительно линии акваиона с ХС $\delta = 10062$ м.д. и 10042 м.д. мы относим к биядерным формам:



линии в слабом поле с ХС $\delta = 10159 \pm 15$ м.д. – к изомерным $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, а с ХС $\delta = 10262 \pm 5$ м.д. – к формам с бидентатно координированным сульфат-ионом в терминальном положении.

Перераспределение интенсивностей линий в спектрах ЯМР ^{103}Rh растворов **IA** (рис. 2) и **IIA** означает, что в процессе выделения твердых фаз идут реакции, связанные с изменением концентрации H_2SO_4 и ионного состава системы.

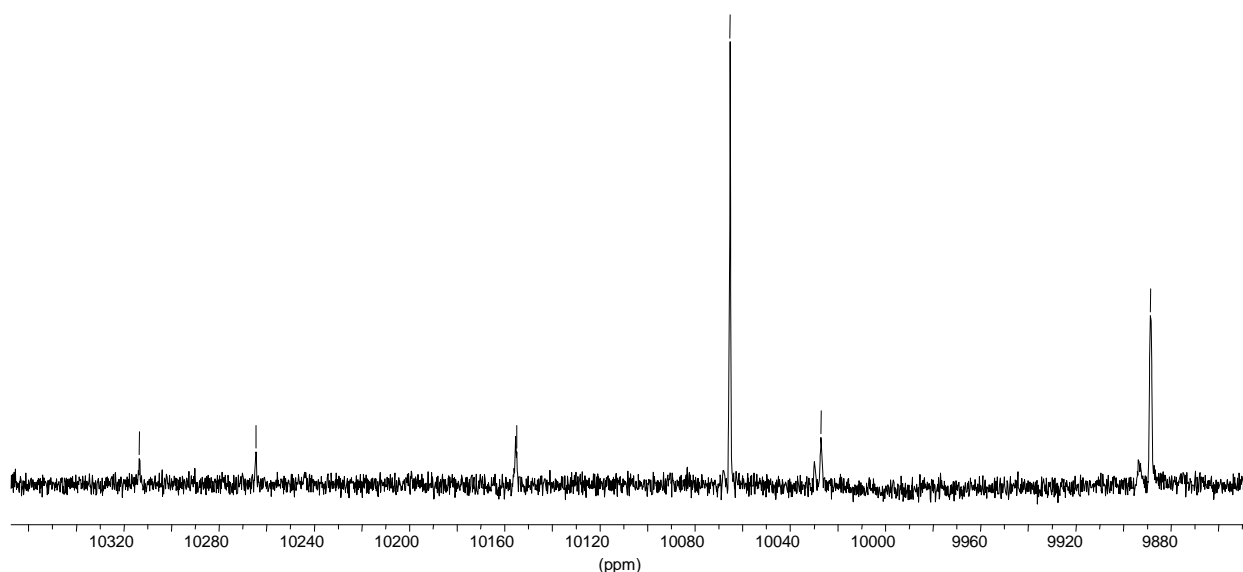
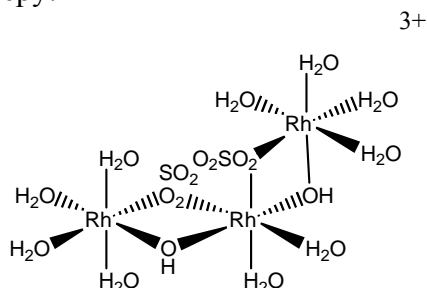


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{103}Rh образца **IA**, $C_{\text{Rh}} = 2.33$ М/кг, $C_{\text{SO}_4} = 6.38$ М/кг, $T = 300$ К.

В сильном поле регистрируются две линии. Небольшой сдвиг в сильное поле на 7 и 12 м.д. при увеличении ширины линии почти в 3 раза указывает на новый тип взаимодействия в концентрированных растворах. Мы предполагаем, что наблюдаемый эффект вызван образованием внутримолекулярных водородных связей между координированными молекулами воды акваиона и кислородными атомами сульфат-иона в ионной паре $\{\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}\text{SO}_4^{2-}\}^+$ $\delta = 9888$ м.д. и комплексе $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$ $\delta = 9883$ м.д. с монодентатно координированным SO_4^{2-} . Форма с ХС 10063 м.д. сохраняется, тогда как форма с ХС 10036 м.д. полностью исчезает. При этом появляются линии с отношением интенсивностей $\sim 1:2$, которые мы относим к угловому тримеру:



Анализ контура линий ЯМР ^{17}O координационной воды после его

разложения на индивидуальные компоненты показывает, что в растворах первой серии наблюдаются три типа координационной воды: $\text{H}_2\text{O} - \text{Rh} - \text{H}_2\text{O}$ ($\delta = -143.7$, $W = 250$ Гц); $\mu\text{-SO}_4^{2-} - \text{Rh} - \text{H}_2\text{O}$ ($\delta = -139.2$ м.д., $W = 180$ Гц); $\mu\text{-OH} - \text{Rh} - \text{H}_2\text{O}$ ($\delta = -123.5$ м.д., $W = 250$ Гц). В спектрах растворов второй серии, вопреки ожиданию четырех компонент, контур можно разложить только на три с параметрами: $\delta = -143.4$ м.д., $W = 260$ Гц; $\delta = -139.7$ м.д., $W = 450$ Гц; $\delta = -103$ м.д., $W = 240$ Гц. Если первая относится к молекулам воды на координате $\text{H}_2\text{O} - \text{Rh} - \text{H}_2\text{O}$, то вторую можно трактовать как суперпозицию линий воды на координатах $\mu\text{-SO}_4^{2-} - \text{Rh} - \text{H}_2\text{O}$ и линии воды на координатах с внутримолекулярными водородными связями $^{\text{K}}\text{H}_2\text{O} - \text{Rh} - \text{SO}_4^{2-}$.

Руководствуясь стехиометрией комплексов и их концентрациями, мы рассчитали доли координированных молекул воды, находящихся на различных координатах, и сравнили их с найденными экспериментально. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных свидетельствует об отсутствии противоречий при интерпретации спектров ЯМР ^{17}O и ^{103}Rh .

Таблица 1.
Распределение интенсивностей линий координированной воды в спектрах ЯМР ^{17}O .

Координата	$\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-\text{OH}_2$	$\mu\text{-HO}-\text{Rh}-\text{OH}_2$	$\mu\text{-SO}_4-\text{Rh}-\text{OH}_2$	$\text{SO}_4-\text{Rh}-\text{OH}_2^{\text{K}}$
δ (W) ^a	144(250)	123(240)	139(180)	≈ 140
Образец				
I	67/63 ^b	10/13	24/24	0/0
II	55/53	15/14	30/32	0/0
IA	23/22	5/0	34	38; 72/78 ^c
IIA	32/28	2.4/5	41	25; 66/67 ^c

а) ХС, м.д.; (ширина линии, Гц); б) расчет/ эксперимент, %; в) сумма линий 139-140 м.д.

Итак, комплексообразование $\text{Rh}(\text{III})$ с сульфат-ионом протекает при комнатной температуре при отсутствии избытка серной кислоты (мольное отношение $\text{Rh}:\text{SO}_4^{2-} \approx 1:3$). Скорость процесса очень низкая, и при выделении твердых фаз происходит изменение ионного состава растворов.

Твердые фазы сульфатов родия получали концентрированием растворов

образцов I и II с исходным pH ~ 0 и 2 при температуре выше 100°C .

Все образцы представляют собой стеклообразные, рентгеноаморфные фазы темно-красного цвета. В ИК спектрах этих соединений проявляются полосы частот колебаний, не активных в ИК спектре некоординированного сульфат-иона, а полосы частот вырожденных колебаний расщеплены, что указывает на

координацию сульфат-иона к родию. Широкая полоса в области частот валентных колебаний О–Н свидетельствует о наличии системы

водородных связей. В ЭСП растворов твердых фаз наблюдается только одна полоса, что указывает на присутствие в растворе полиядерных форм.

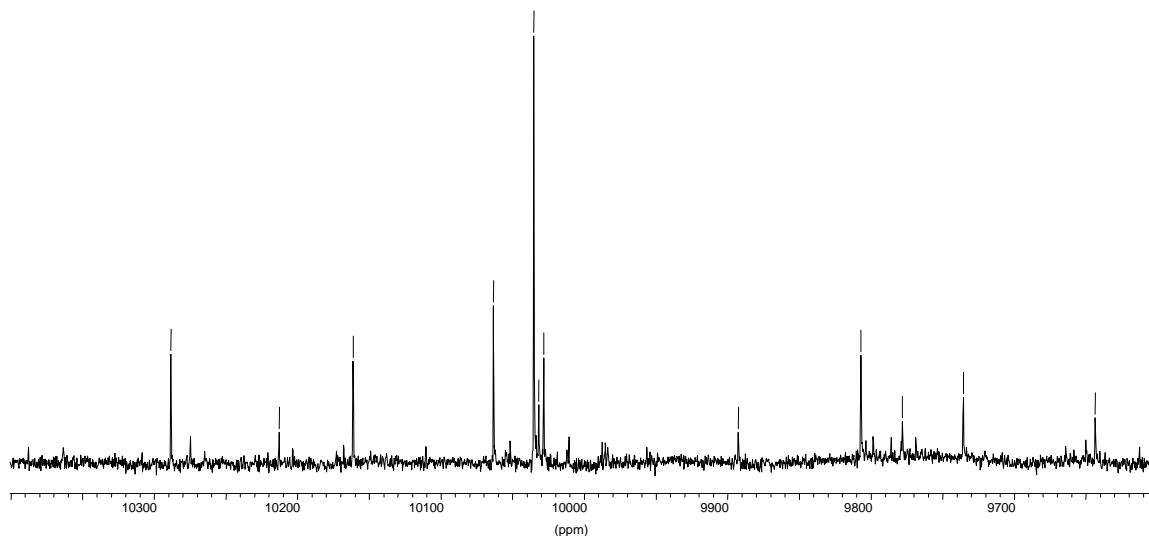


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{103}Rh свежеприготовленного раствора образца I_T , $C_{\text{Rh}} = 2.01$ моль/кг, $C_{\text{SO}_4} = 2.13$ моль/кг, $T = 300$ К.

В спектрах ЯМР ^{103}Rh свежеприготовленных растворов образцов I_T (рис. 3) и II_T , наиболее интенсивные линии имеют те же ХС, что наблюдаются в растворах сульфатов родия, различаются только доли комплексных форм. Множество линий малой интенсивности затруднительно интерпретировать.

Чтобы определить, весь ли сульфат мы видим в спектре ЯМР ^{17}O , в свежеприготовленный раствор образца вводили HClO_4 ($C_{\text{HClO}_4} = 0.1637$ М) в качестве внутреннего эталона, а затем снимали спектр ЯМР ^{17}O . Из интегральных интенсивностей линий в спектре была вычислена концентрация наблюдаемого сульфат-иона, которая составила 45%. Таким образом, в свежеприготовленных растворах сульфатов родия наблюдается только половина от всего количества сульфат-иона. Кроме того, число накоплений, требуемое для получения качественного спектра ЯМР ^{17}O в свежеприготовленных растворах твердых фаз сульфатов родия, в 3-5 раз больше, чем в сернокислых растворах родия. По мере «старения» раствора концентрация определяемого методом ЯМР сульфат-иона растет, приближаясь к

расчетной, и сокращается время для получения качественного спектра. Единственное объяснение наблюдаемому явлению мы можем предложить следующее.

В свежеприготовленных растворах часть родия и координированного к нему сульфат-иона находятся в крупных многоядерных агрегатах, имеющих малый момент вращения, из-за чего линии настолько уширяются, и регистрация их становится невозможной. Их распад со временем уменьшает ядерность и ограничения снимаются. Первичные многоядерные агрегаты не являются коллоидными частицами, поскольку рассеивание лазерного излучения такими растворами практически не обнаруживается.

На рис. 4 представлен спектр раствора образца I_T , выдержанного при комнатной температуре в течение 9 месяцев. Интенсивность линий димеров падает, доля ионной пары растет, равновесная концентрация сульфат-иона, легко осаждаемого солями бария, выросла от $< 1 \cdot 10^{-5}$ м/л в свежеприготовленном растворе до $\sim 60\%$ от всего находящегося в системе сульфат-иона.

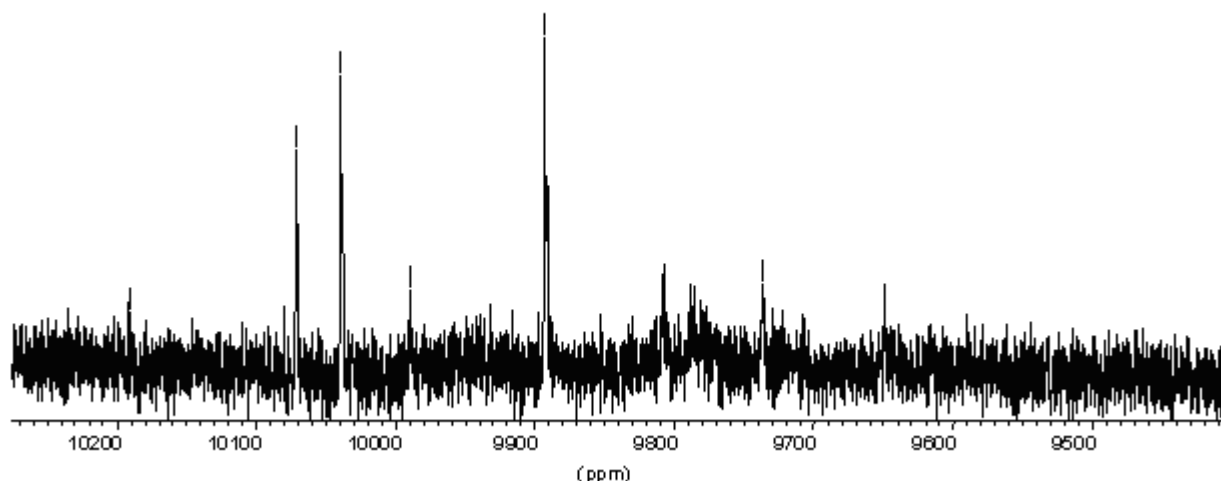


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{103}Rh выдержанного в течение 9 месяцев раствора образца **I**_T, $C_{\text{Rh}} = 1.96 \text{ M}$, $C_{\text{SO}_4} = 2.08 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$.

Эти факты говорят о том, что после растворения твердой фазы идут процессы распада крупных агрегатов на олигомеры малой ядерности, которые, в свою очередь, мономеризуются. Все комплексные формы подвержены акваации, которая и приводит к росту равновесной концентрации сульфат-иона в системе. Таким образом, в растворах всегда существуют две системы

комплексов: моноядерная и полиядерная, соотношение между которыми зависит от равновесной концентрации сульфат-иона и способа приготовления исходного препарата. В водных растворах твердых сульфатов родия при достаточно длительном выдерживании реализуется состояние равновесия между подсистемами либо положение, близкое к нему.

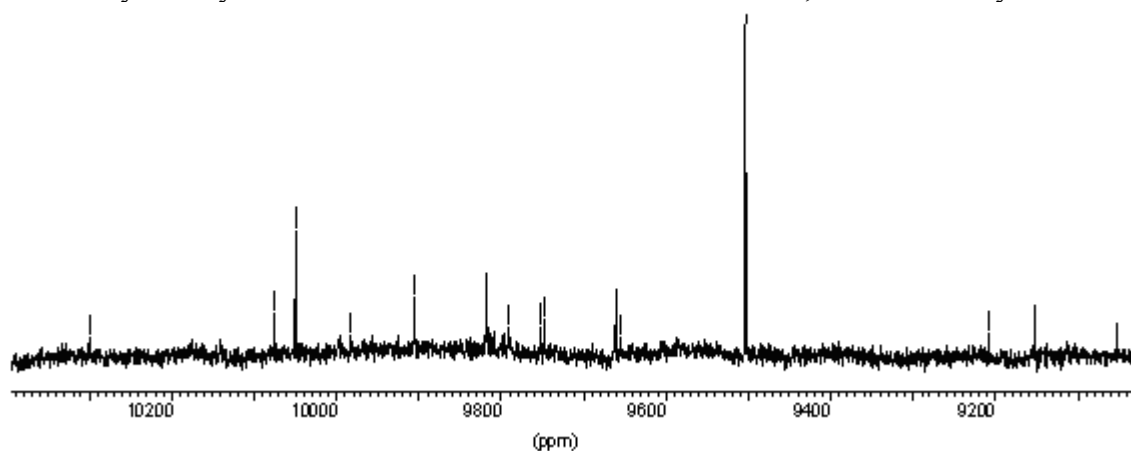


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{103}Rh раствора образца **II**_T, выдержанного 10 месяцев, $C_{\text{Rh}} = 1.86 \text{ моль/кг}$, $C_{\text{SO}_4} = 1.90 \text{ моль/кг}$, $T = 302 \text{ K}$.

Интересно отметить, что ионный состав акваированных растворов зависит от предыстории исходного твердого образца.

В спектре ЯМР ^{103}Rh образца **II**, «состаренного» в течение 10 месяцев (рис. 5) 40% родия представлены комплексной формой с ХС 9487 м.д., которая отсутствует в растворах образца **I**, и ее отнесение вызывает значительные затруднения. Такое различие в составах «состаренных» растворов обусловлено различием в исходных реагентах, используемых для приготовления

образцов: образец **II** приготовлен из гидрооксида родия, который исходно представляет собой полиядерные аквагидроксокомплексы, и при «состаривании» раствора полученного сульфата родия форма с ХС 9487 м.д., по-видимому, образуется из фрагментов гидроксида родия.

Хроматографическое разделение «состаренных» сульфатных растворов родия на катионите DOWEX – 50x8 подтвердило результаты ЯМР экспериментов. Все фракции анализировали на содержание родия и сульфат-иона, результаты представлены в

табл. 2. До 90% металла в таких растворах находится в катионных формах. Наличие фракций с соотношением Rh: $\text{SO}_4^{2-} = 1:1$ и $1:0.5$, из которых трудно осадить гидроксид родия, подтверждает присутствие в растворе димеров.

Полученные данные позволяют

утверждать, что твердые образцы сульфатов родия представляют собой рентгеноаморфные стеклообразные фазы переменного состава, в основе которых лежат индивидуальные химические формы, главным образом, димеры и тримеры с $\mu\text{-SO}_4^{2-}$ и $\mu\text{-OH}$ мостиками.

Таблица 2.

Данные по хроматографическому разделению раствора образца I, выдержанного при $T_{\text{комн}}$ в течение 166 суток, $n_{\text{Rh}} = 1.58 \cdot 10^{-3}$, $n_{\text{SO}_4} = 1.67 \cdot 10^{-3}$.

№ фракции	Элюент	ω_{Rh} , %	ω_{SO_4} , %
1	$1 \cdot 10^{-3}$ М HClO_4	13.0	71.2
2	0.2 М HClO_4	8.9	9.3
3	1 М HClO_4	16.2	8.2
4	2 М HClO_4	25.0	3.0
5	1 М NaNO_2	13.4	2.3
6	3 М HCl	10.6	1.6

n-число молей, введенных в колонку.

Рентгеноаморфность выделяемых сульфатов родия вызвана тем, что в растворах существует достаточно большое количество разных частиц, которые не успевают упаковаться в кристаллическую решетку при выделении твердых фаз, поскольку процесс идет в кинетическом режиме. Димеры и тримеры не являются единственными компонентами твердой фазы. Экспериментально мы обнаружили, что в изученной системе всегда присутствуют и комплексы с большей

ядерностью, и мономеры, причем их соотношение зависит от температурных условий проведения процесса. Связь между отдельными крупными агрегатами в твердой фазе, по нашему мнению, осуществляется как посредством образования водородных и электростатических связей при наличии в составе комплексов H_2O и OH -групп, так и тетраэдратной координацией терминальных SO_4^{2-} -групп, входящих в состав олигомеров.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Федоров, И.А. Родий / И.А.Федоров. – М.: Наука, 1966. – 276 с.
2. Leide, E. Recherches sur quelques combinaisons du rhodium / E. Leide // Ann. chim. phys. – 1889. – V. 6, № 7. – P. 257-313.
3. Krauss, F. Zur Kenntnis der Doppelsulfate und ihrer Komponenten IV. ¹) Über das Rhodiumsulfat und seine Hydrate / F. Krauss, H. Umbach // Z. anorg. chem. – 1929. – B. 180, № 1-4. – S. 42-56.
4. Гинзбург, С.И. О природе воды в сульфатах родия / С.И. Гинзбург, Н.Н. Чалисова // Журн. неорган. химии. – 1965. – Т. 10, № 4. – С. 815-822.
5. Гинзбург, С.И. Комплексные сульфаты родия / С.И. Гинзбург, Н.Н. Чалисова // Журн. неорган. химии. – 1965. – Т. 10, № 11. – С. 2411-2417.
6. Евстафьева, О.Н. Инфракрасные спектры поглощения комплексных сульфатов родия / О.Н. Евстафьева, Н.Н. Чалисова, С.И. Гинзбург // Журн. неорган. химии. – 1966. – Т. 11, № 11. – С. 2587-2595.
7. Hydrolytic oligomers of rhodium(III): a multinuclear NMR study of the doubly hydroxo-bridged dimer and trimer in aqueous solution / M. C. Read [et al] // Inorg. chem. – 1992. – V. 31, № 20. – P. 4155-4159.
8. Федотов, М.А. ЯМР ^{17}O и ^{103}Rh хлороаквокомплексов родия / М.А. Федотов, А.В. Беляев // Коорд. химия. – 1984. – Т. 10, № 9. – С. 1236-1242.